

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-324523

(43) 公開日 平成10年(1998)12月8日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 1 G 51/04

C 0 1 G 51/04

// H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-96715

(71) 出願人 000166443

(22) 出願日 平成10年(1998)3月24日

戸田工業株式会社

広島県広島市西区横川新町7番1号

(31) 優先権主張番号 特願平9-91502

(72) 発明者 中村 龍哉

広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号

(32) 優先日 平9(1997)3月25日

戸田工業株式会社創造センター内

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 奥田 嘉郎

広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号

戸田工業株式会社創造センター内

(74) 代理人 弁理士 伊丹 健次

(54) 【発明の名称】 酸化コバルト微粒子粉末の製造法

(57) 【要約】

【課題】 微細粒子で且つ粒度分布が均斉で、反応性の高い酸化コバルト微粒子粉末を提供する。

【解決手段】 コバルト塩の水溶液を過剰のアルカリ水溶液により中和して、アルカリとコバルト塩との濃度比  $R [OH^-] / 2 [Co^{2+}]$  が 1.0 ~ 1.2 で過剰アルカリの濃度が 0.1 M 以下である水酸化コバルト懸濁液を得、次いで該懸濁液を 60℃ 以上に加熱し、該懸濁液に酸素含有ガスを吹き込みコバルトイオンを酸化し、酸化コバルトの微粒子粉末を沈澱生成させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 コバルト塩の水溶液を過剰のアルカリ水溶液により中和して、アルカリとコバルト塩との濃度比  $R = [\text{OH}^-] / 2 [\text{Co}^{2+}]$  が 1.0~1.2 で過剰アルカリの濃度が 0.1M 以下である水酸化コバルト懸濁液を得、次いで該懸濁液を 60℃ 以上に加熱し、該懸濁液に酸素含有ガスを吹き込みコバルトイオンを酸化し、酸化コバルトの微粒子粉末を沈澱生成させることを特徴とする酸化コバルト微粒子粉末の製造法。

【請求項 2】 酸化コバルトの平均粒子径が 0.1 μm 以下である請求項 1 記載の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、コバルト酸化物微粒子粉末の製造法に関し、更に詳しくは、微細粒子且つ粒度分布が均斉で、反応性の高い酸化コバルト微粒子粉末を有利に製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、コバルト酸化物粒子粉末等の遷移金属酸化物の粒子粉末は、そのもの単独ではなく、他の金属酸化物等と混合、焼成して複合酸化物として種々の用途で利用されている。このような固相反応によって作成されたものは、主に多結晶体の焼結体であることから、再度粉碎されて粉末とした後、所望の型に成型されて使用されている。近時、リチウム電池の正極活物質として用いられているリチウムコバルト酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) 等がその例である。

【0003】 ところで、酸化コバルト粒子粉末の反応性が低い場合には、この固相反応の進行が遅いため、高温で長時間焼成することが必要になる。高温で長時間焼成すると、一部の金属イオンが蒸発して組成が変動しやすい、或いは、粒子同士が強固に融着して再粉碎が必要となり、エネルギーコストが高くなる、また、粉碎時に粉碎に用いる媒体が磨耗して混入する等の問題点が指摘されている。

【0004】 以上のような背景から、低温、短時間の焼成によって他の金属酸化物と化合物を形成しやすい反応性の高いコバルト酸化物粒子粉末が得られる方法が求められている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はかかる実情に鑑み、低温、短時間の焼成によって他の金属酸化物と化合物を形成しやすい反応性の高いコバルト酸化物粒子粉末を提供することを課題とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 前記課題を解決するための本発明は、コバルト塩の水溶液を過剰のアルカリ水溶液により中和して、アルカリとコバルト塩との濃度比  $R = [\text{OH}^-] / 2 [\text{Co}^{2+}]$  が 1.0~1.2 で過剰アルカリの濃度が 0.1M 以下である水酸化コバルト懸濁液

を得、次いで該懸濁液を 60℃ 以上に加熱し、該懸濁液に酸素含有ガスを吹き込みコバルトイオンを酸化し、酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) の微粒子粉末を沈澱生成させることを特徴とする酸化コバルト微粒子粉末の製造法である。

【0007】 次に、本発明を詳しく説明する。本発明において使用するコバルト塩としては、硫酸コバルト、塩化コバルト、硝酸コバルト等が挙げられ、これらは単独又は 2 種以上組み合わせて使用することができる。また、本発明において使用するアルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等が挙げられ、これらは単独又は 2 種以上組み合わせて用いることができる。本発明におけるコバルト (II) 水酸化物の懸濁液中の、アルカリとコバルト塩の濃度比  $R$  は、 $[\text{OH}^-] / 2 [\text{Co}^{2+}]$  で表して、 $R = 1.0 \sim 1.2$ 、好ましくは 1.01~1.10 であること、及び過剰アルカリ濃度が 1.0M 以下、好ましくは 0.5 以下であることが必要である。 $R$  の値、或いは過剰アルカリ濃度が上記の範囲外であると、酸化コバルト単相の粒子が得られず、混合物となってしまう。

【0008】 本発明におけるコバルト (II) 水酸化物の懸濁液の加熱温度は、60℃ 以上、好ましくは 70℃ 以上、より好ましくは 70~95℃ であることが必要である。60℃ 未満であると、酸化コバルト単相の微粒子粉末が得られず、混合物となってしまうことがある。加熱温度の上限は特に限定されないが、100℃ を越えると高圧容器が必要となり、装置コストが高くなるとともに操作も煩雑となり、経済的、工業的でなくなるため、95℃ 程度が好ましい。さらには、本発明における酸化方法としては、懸濁液中に酸素含有ガス、例えば空気を吹き込む方法である。酸素含有ガス以外の酸化剤、例えば過酸化水素等を用いた場合には、酸化コバルト単相の微粒子粉末を得ることができない。酸化コバルト微粒子粉末の沈澱生成反応の終点については、その懸濁液中に ORP 電極を導入し、その電位をモニターすることで反応の進行度合いを逐次追跡し、沈澱生成反応の終点を判定することができる。反応終点を確認した後、懸濁液を取り出して、固形分を濾別・乾燥する。

【0009】 上記の如くして、微粒子粉末、好ましくは、平均粒子径が 0.1 μm 以下の微粒子粉末であり、しかもその粒度分布が均斉である酸化コバルトが得られる。

## 【0010】

【作用】 本発明において最も重要な点は、コバルト塩水溶液と中和以上の過剰なアルカリ水溶液を混合して得られるコバルト (II) 水酸化物の懸濁液を加熱しながら、酸素含有ガスを通気してコバルトイオンを酸化することで沈澱生成させることにより、平均粒子径が 0.1 μm 以下の粒度分布の均斉な酸化コバルト微粒子粉末が得られるという事実である。これは、水溶液中に均一に分散

した水酸化コバルトから酸化コバルトが沈澱生成するため、均一核発生と同時に、粒子同士の融着が起こらないことに起因しているものと思われる。

【0011】酸素含有ガスを通気する以外の方法、例えば過酸化水素等の酸化剤を用いた場合、酸化コバルト単相の微粒子粉末を得ることができない理由は、その酸化能が酸素含有ガスと異なるためと考えられ、酸素含有ガスの酸化能が酸化コバルト単相の粒子粉末を得ることに適していることに因るものと思われる。本発明で得られる微粒子粉末、特に平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以下の粒度分布の均質な酸化コバルト微粒子粉末を用いて、例えばLi化合物と固相反応させると、短時間でその反応が完結する。焼成時の固相反応は、原料粉末粒子同士の接点での相互拡散によって進行するものと考えられる。平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以下のコバルト酸化物微粒子粉末を用いると、その接触面積が増大し、コバルト原料の反応性が向上し、焼成時に反応が速やかに進行するために、短時間でその反応が完結するものと考えられる。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】本発明の代表的な実施形態は、次の通りである。なお、反応生成物微粒子粉末の同定、その結晶構造を、X線回折(RIGAKU, Mn-filtered Fe-K $\alpha$ , 40KV and 20 mA)により調べた。また、微粒子の形態、粒度分布については透過型電子顕微鏡観察により調べ、平均粒子径は、透過型電子顕微鏡写真の粒子像から統計平均により決定した。

#### 【0013】<コバルト酸化物の製造>硫酸コバルト

( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )を水2000mlに溶解させて水溶液とした。この水溶液に $0.756\text{M}$ の水酸化ナトリウム水溶液2500mlを加えて、コバルト(II)水酸化物の懸濁液を作成した( $R=1.05$ 、過剰 $\text{NaOH}$ 濃度= $0.02\text{M}$ )。この懸濁液を機械的に攪拌しながら $80^\circ\text{C}$ まで加熱した。この温度を一定に保ちながら、懸濁液中に空気を通気して酸化反応を20時間行った。得られた沈澱物を濾別、水洗した後、 $60^\circ\text{C}$ にて乾燥させて黒色の微粒子粉末を作成した。得られた黒色粉末

は、図1のX線回折図に示す通り、スピネル型のコバルト酸化物 $\text{Co}_3\text{O}_4$ であった。その微粒子粉末の粒子構造を示す透過型電子顕微鏡写真を図2に示したが、粒度分布は均斉であり、平均粒子径は約 $0.03\mu\text{m}$ であった。

【0014】<リチウムコバルト酸化物の焼成反応>上記の如くして得られた平均粒子径 $0.03\mu\text{m}$ の酸化コバルト微粒子粉末19.96gと炭酸リチウム粉末9.19g(Li/Coモル比=1.0)を、乳鉢にて機械的に混合し、得られた混合粉末を空气中 $750^\circ\text{C}$ に加熱し6時間反応させた。得られた粉末を再度乳鉢にて粉碎し、黒色粉末を得た。得られた黒色粉末は、図3のX線回折図に示す通り、層状岩塩型のリチウムコバルト酸化物粉末であった。

#### 【0015】

【実施例】次に、実施例及び比較例並びに応用例を挙げ本発明を更に詳しく説明するが、これらは何ら本発明を制限するものではない。

#### 【0016】実施例1～5、比較例1～5

実施例1～5及び比較例1～3では、アルカリとコバルト塩の濃度比R、過剰アルカリ濃度、加熱温度を種々変化させた以外は、前記発明の実施の形態と同様にして反応生成物微粒子粉末を得た。比較例4及び5では空気を通気して酸化反応を行う代わりに、酸化剤として各々過酸化水素、硝酸イオンをもちいて、反応生成物粉末を得た。この時の反応生成条件及び得られた反応生成物粉末の特性を表1に示した。表1から明かなように、実施例1～5では、いずれも微細で粒度分布の均質なスピネル型のコバルト酸化物微粒子粉末が得られた。比較例1～5で得られた粉末は、粒状のコバルト酸化物と薄板状のオキシ水酸化コバルト $[\text{CoO}(\text{OH})]$ の混合物、或いは薄板状のオキシ水酸化コバルト、未反応のコバルト水酸化物 $[\text{Co}(\text{OH})_2]$ であった。

#### 【0017】

#### 【表1】

5

6

	アルカリと コバルト塩 の濃度比R	過剰NaOH 濃度 (M)	加熱 温度 (°C)	酸化剤	生成相の化学組成	平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )
実施例 1	1.05	0.02	60	空 気	$\text{Co}_3\text{O}_4$	0.02
実施例 2	1.05	0.02	85	空 気	$\text{Co}_3\text{O}_4$	0.04
実施例 3	1.05	0.02	90	空 気	$\text{Co}_3\text{O}_4$	0.05
実施例 4	1.02	0.008	90	空 気	$\text{Co}_3\text{O}_4$	0.08
実施例 5	1.15	0.06	90	空 気	$\text{Co}_3\text{O}_4$	0.04
比較例 1	1.05	0.02	50	空 気	$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CoO}(\text{OH})$	—
比較例 2	2.00	0.4	80	空 気	$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CoO}(\text{OH})$	—
比較例 3	5.00	1.6	80	空 気	$\text{CoO}(\text{OH})$	—
比較例 4	1.02	0.008	90	過酸化水素	$\text{CoO}(\text{OH})$	—
比較例 5	1.05	0.02	80	硝酸イオン	$\text{Co}(\text{OH})_2$	—

【0018】応用例1～5、比較応用例1～5

次に、実施例1～5及び比較例1～5で得られた酸化コバルト微粒子粉末とリチウム化合物との反応性を前記発明の実施の形態と同様にして調べた。その結果を表2に示した。表2の結果より、本発明の実施例1～5で得られた、微細で粒度分布の均質なスピネル型のコバルト酸\*

20 \*化物微粒子粉末を用いた場合のみ、低温、短時間の焼成反応によって層状岩塩型のリチウムコバルト酸化物単相が得られることが確認された。

【0019】

【表2】

	使用した酸化 コバルト微粒子 粉末	Li/Co モル比	焼成温度 (°C)	焼成時間 (hrs)	生成相の 化学組成
応用例 1	実施例 1 の粉末	1.01	750	6.0	$\text{LiCoO}_2$
" 2	実施例 2 の粉末	1.01	750	6.0	$\text{LiCoO}_2$
" 3	実施例 3 の粉末	1.01	750	6.0	$\text{LiCoO}_2$
" 4	実施例 4 の粉末	1.01	750	6.0	$\text{LiCoO}_2$
" 5	実施例 5 の粉末	1.01	750	6.0	$\text{LiCoO}_2$
比較応用例 1	比較例 1 の粉末	1.01	750	6.0	$\text{LiCoO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$
" 2	比較例 2 の粉末	1.01	750	6.0	$\text{LiCoO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$
" 3	比較例 3 の粉末	1.01	750	6.0	$\text{LiCoO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$
" 4	比較例 4 の粉末	1.01	750	6.0	$\text{LiCoO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$
" 5	比較例 5 の粉末	1.01	750	6.0	$\text{LiCoO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$

【0020】

【発明の効果】本発明によれば、微粒子粉末、特に平均粒子径が0.1 $\mu\text{m}$ 以下のコバルト酸化物微粒子粉末が得られ、しかも粒度分布の均質なものが得られる。この

コバルト酸化物微粒子粉末を用いると、微細粒子でありかつ粒度が均質であることに起因して、他の金属化合物との反応性が高く、低温、短時間の焼成によって反応を完結させることができる。即ち、反応性の高いコバルト

酸化物微粒子粉末を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

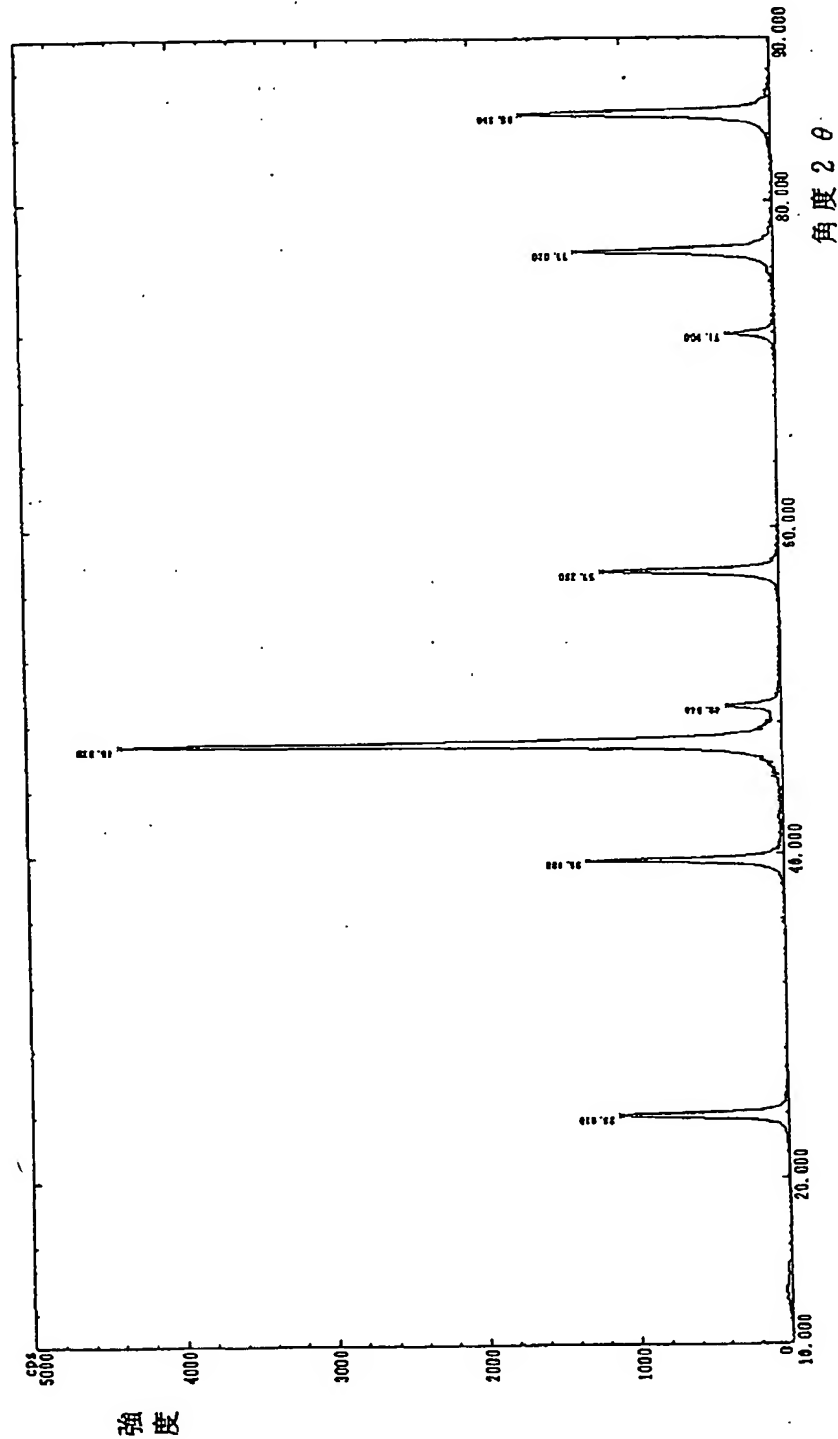
【図 1】 発明の実施の形態で得られたスピネル型のコバルト酸化物微粒子粉末の X 線回折図である。

【図 2】 発明の実施の形態で得られたスピネル型のコバ

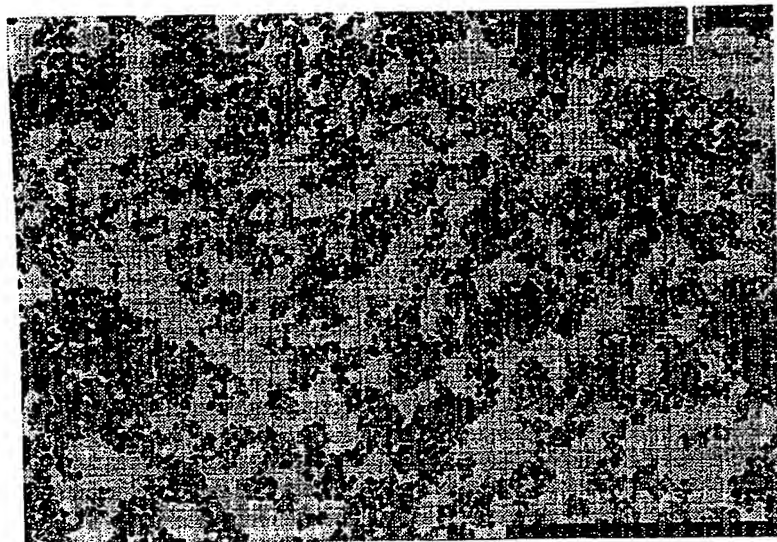
ルト酸化物微粒子粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真（40000倍）である。

【図 3】 発明の実施の形態で得られた層状岩塩型のリチウムコバルト酸化物粉末の X 線回折図である。

【図 1】

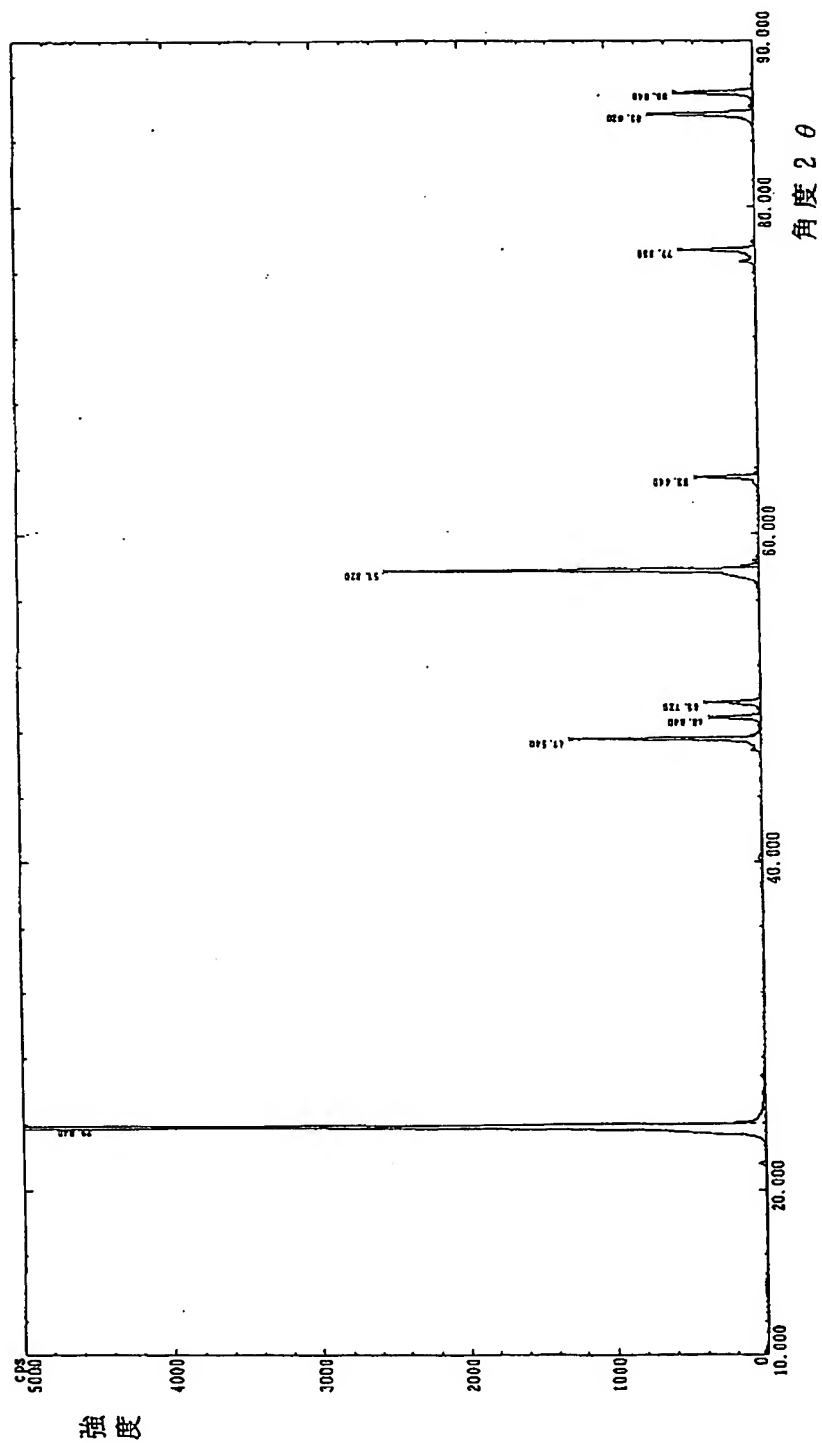


【図 2】



図面代用写真

【図3】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**